

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-243978

(43)Date of publication of application : 01.09.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/64

C04B 35/00

H05K 3/46

(21)Application number : 03-256289

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 03.10.1991

(72)Inventor : MIKESKA KURT R

SCHAEFER DANIEL T

(30)Priority

Priority number : 90 591192 Priority date : 04.10.1990 Priority country : US

(54) METHOD FOR REDUCING SHRINKAGE DURING FIRING OF CERAMIC BODIES

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce distortion of ceramic bodies by reducing X-Y shrinkage during firing of the ceramic bodies.

CONSTITUTION: A ceramic solid layer (called a constraining layer) dispersed on a volatile solid polymer binder is applied to both upper and lower faces of an unfired ceramic body including firing inorganic binder (glass) to evaporate the polymer binder from both of the ceramic body and the constraining layer. The ceramic body and the constraining layer are fired at a temperature and for a time enough to fire the inorganic binder in the ceramic body to remove the constraining layer from the fired ceramic body through cooling. The constraining layer is made of fine powder particles of the non-metal inorganic solid dispersed in the volatile polymer binder, and it is required that the fired inorganic binder is not penetrated into the unfired ceramic body more than 50 μ m, and in order to easily remove the constraining layer after the firing, the inorganic binder should not be penetrated into nor interacted onto the constraining layer furthermore during the processing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-243978

(43) 公開日 平成4年(1992)9月1日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/64	L	7305-4G		
35/00	E	8924-4G		
H 0 5 K 3/46	H	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数36(全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平3-256289	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成3年(1991)10月3日	(72) 発明者	クアト・リチャード・ミケスカ アメリカ合衆国デラウエア州19808、ウィ ルミントン、ベツブルビーチドライブ3407
(31) 優先権主張番号	5 9 1 1 9 2	(72) 発明者	ダニエル・テイー・シエーフアー アメリカ合衆国デラウエア州19702、ニュ ーアーク、オークウッドサークル7
(32) 優先日	1990年10月4日	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 セラミック体の焼成の間の収縮を減少させる方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 焼成の間における平面収縮を減少させて、セラミック体のゆがみを減少させる。

【構成】 焼結性無機バインダー（ガラス）を含む未焼成セラミック体の上・下両面に揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体層（強制層と呼ぶ）を適用し、ポリマーバインダーをセラミック体と強制層の両方から揮発させる。無機バインダーをセラミック体中で焼結するに十分な温度と時間でセラミック体及び強制層を焼結した後冷却し強制層を焼結セラミック体より除く。前記強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉粒子からなり、セラミック未焼成体中の焼結性無機バインダーの強制層への浸透が50 μm以下であることが必要で、焼成後に強制層を容易に取り除くため無機バインダーが処理の間に更に強制層へ浸透したり又は相互作用をしたりしてはいけない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からなる未焼成セラミック体を準備し、

b) 未焼成セラミック体の表面に可撓性強制層を、前記強制層を未焼成セラミック体に密接に一致させるように適用し、ここで前記強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であり、

c) ポリマーバインダーをセラミック体と強制層の両方から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、そして無機バインダーをセラミック体中で焼結するに十分な温度と時間で集成体を焼成し、

d) 焼成済み集成体を冷却し、そして

e) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体から除く逐次の工程からなるセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させる方法。

【請求項2】 無機バインダーが非晶質結晶性ガラスである請求項1記載の方法。

【請求項3】 無機バインダーが非晶質ガラスである請求項1記載の方法。

【請求項4】 強制層の非金属固体上の無機バインダーの接触角が60度以上である請求項1記載の方法。

【請求項5】 焼結性無機バインダーの粘度が少なくとも 1×10^5 ポアズである請求項1記載の方法。

【請求項6】 焼成済み強制層の相互連結された孔の容積が焼成済み強制層の全容積の少なくとも10%である請求項1記載の方法。

【請求項7】 強制層中の非金属無機固体の焼結温度がセラミック体中の無機バインダーの焼結温度より少なくとも50℃高い請求項1記載の方法。

【請求項8】 セラミック体中の無機バインダーの焼結温度が600~900℃である請求項7記載の方法。

【請求項9】 強制層中の非金属無機固体がセラミック固体である請求項1記載の方法。

【請求項10】 強制層中のセラミック固体がムライト、石英、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、BN及びそれらの混合物から選ばれる請求項9記載の方法。

【請求項11】 セラミック体と強制層の両方の中のセラミック固体が同じ材料である請求項9記載の方法。

【請求項12】 強制層を未焼成セラミック体に積層させる請求項1記載の方法。

【請求項13】 セラミック体が未焼成セラミックテープの1つ又はそれより多い層からなる請求項12記載の方法。

【請求項14】 未焼成セラミックテープ中のセラミック固体が Al_2O_3 、 SiO_2 並びにそれらの混合物及び

2

前駆物質から選ばれる請求項13記載の方法。

【請求項15】 未焼成セラミックテープのセラミック固体と無機バインダーの含有量が未焼成セラミックテープの30~70容量%を構成し、そして強制層の非金属無機固体含有量が焼成済み強制層の10~90容量%を構成する請求項13記載の方法。

【請求項16】 未焼成セラミックテープと強制層の中の固体の平均粒子サイズが1~20ミクロンであり、そのような粒子の30容量%以下は1ミクロン以下の粒子サイズを持つ請求項13記載の方法。

【請求項17】 未焼成セラミックテープを焼成前に予備焼成済み平面セラミック基体に積層させる請求項13記載の方法。

【請求項18】 未焼成セラミックテープを平面セラミック基体の両側に積層させる請求項17記載の方法。

【請求項19】 基体の少なくとも1つの表面が導電性パターンを含む請求項17又は18のいずれか一項記載の方法。

【請求項20】 予備焼成済み平面セラミック基体が Al_2O_3 、 AlN 及び Si からなる群より選ばれる材料からなる請求項19記載の方法。

【請求項21】 厚膜導電性パターンを焼成済みテープに強制層を除いた後適用し、そしてパターンを焼成してそこから有機媒質を揮発させ、その中の導電性固体を焼結する請求項13記載の方法。

【請求項22】 パターン中の導電性材料が貴金属又はその混合物又は合金である請求項21記載の方法。

【請求項23】 貴金属が金、銀、パラジウム又はそれらの合金である請求項22記載の方法。

【請求項24】 パターン中の導電性材料が銅又はその前駆物質である請求項21記載の方法。

【請求項25】 未焼成セラミックテープの少なくとも1つの層はその上に厚膜の電気的機能性ペーストの未焼成パターンが印刷されており、そして集成体を同時焼成する請求項13記載の方法。

【請求項26】 厚膜の電気的機能性ペーストが導電体である請求項25記載の方法。

【請求項27】 厚膜の電気的機能性ペーストが抵抗器である請求項25記載の方法。

【請求項28】 a) $n+1$ 個の可撓性強制層を交互にする n 個の未焼成セラミック体からなるモノリスを準備し、ここで n は正の整数であり、各未焼成セラミック体は揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からなる1つ又は複数のセラミックテープの層からなり、各強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、そして各強制層は各々の隣接するセラミック体の表面に密接に一致させてあり、しかしながらセラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であるものと

し、

b) ポリマーバインダーをセラミック体(1つ又は複数)と強制層から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、そしてセラミック体(1つ又は複数)中で無機バインダーを焼結するに十分な温度と時間でモノリスを焼成し、

c) 焼成済みモノリスを冷却し、そしてd) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体(1つ又は複数)の表面から除く逐次的工程からなるセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させる方法。

【請求項29】 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉砕粒子の混合物からなる複合未焼成セラミック体であって、前記複合未焼成セラミック体の表面には揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなる可機性強制層を付着させ、そして密接に一致させてあり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下である複合未焼成セラミック体。

【請求項30】 a) 未焼成セラミック体の少なくとも1つの表面に強制層を、前記強制層をセラミック体の表面(1つ又は複数)に密接に一致させるように適用し、ここで未焼成セラミック体は揮発性有機溶剤に溶解させた固体ポリマーバインダーからなる揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなり、強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなり、そしてセラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であるものとし、そして

b) 有機溶剤を蒸発により除く逐次工程からなる請求項29記載の複合未焼成セラミック体の製造方法。

【請求項31】 強制層をセラミック体の表面(1つ又は複数)に積層させる請求項30記載の方法。

【請求項32】 その少なくとも1つの表面上に厚膜の電気的機能性ペーストの未焼成パターンが印刷されている請求項29記載の複合未焼成セラミック体。

【請求項33】 厚膜パターンがセラミック体の強制層の側(1つ又は複数)に印刷されている請求項32記載の複合未焼成セラミック体。

【請求項34】 厚膜パターンが導電性である請求項33記載の複合未焼成セラミック体。

【請求項35】 厚膜パターンが抵抗器である請求項33記載の複合未焼成セラミック体。

【請求項36】 その上に印刷された抵抗器と導電体パターンの両方を持つ請求項32又は33のいずれか一項記載の複合未焼成セラミック体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は焼成の間における平面収縮を実質的に減少させて制御し、そしてセラミック体のゆがみ

を減少させる方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 相互連結板は電気的及び機械的に相互連結された多数の極めて小さい回路素子からなる電子回路又はサブシステムの物理的な実現である。これらの種々な電子部品はそれらが単一の小型パッケージ中で物理的に隔離され、互いに隣接して載置され、そして相互に及び/又はパッケージから延びる共通の結線に電気的に接続するような配置で結合されるのがしばしば望ましい。

【0003】 一般に複雑な電子回路は誘電体層で絶縁することにより分離される数層の導電体から構成されることを必要とする。導電体層は複数のレベルがパイアという誘電体を貫通する導電性通路により相互連結される。

【0004】 多層回路を作る一つがよく知られた方法は多数のセラミックテープ誘電体を同時焼成する方法であり、この誘電体の上には導電体が印刷されており、又誘電体層を貫通して延び、種々な導電体層を相互連結する金属化されたパイアがある(Steinberg、米国特許第4,654,095号参照)。テープ層を登録順に積み重ね、あらかじめ設定した温度と圧力で一緒に加圧してモノリス構造を形成させ、これを上昇した温度で焼成して有機バインダーを駆逐し、導電性金属を焼結し、そして誘電体を緻密にする。この方法は古典的な「厚膜(thick film)」法に比べて必要な焼成が1回のみであり、製造の時間と労力を節約し、導電体間の短絡を引き起こすことのある移動性金属の拡散を制限する利点を持つ。しかしながら、この方法は焼成の間に起こる収縮量を制限するのが困難なことがあるという欠点を持つ。この方法の不確実性は特に大きい複雑な回路で望ましくなく、その結果後のアセンブリー操作の際誤登録を起こすことがある。

【0005】 加圧焼結又はホットプレス成形、セラミック体に外部から荷重又は重しをかけながらの焼成はセラミック部品の気孔率を減少させ、形(寸法)を制御するためのよく知られた方法である(Takeda等、米国特許第4,585,706号; Kingery等「セラミックス入門(Introduction to Ceramics)」(Wiley, 1976年)、502~503ページ参照)。簡単な型を用いるセラミック回路の加圧焼結は部品が型に接着すること及び/又は部品と型の間で起こる交差汚染のため困難である。更に、有機バインダーの燃え尽きの間荷重又は同様な強制力をセラミック部品の表面に与えると揮発物の逃げを制限し、不完全な燃え尽き及び/又はゆがみを引き起こすことがある。

【0006】 係属中の米国特許願第07/466,937号は有機バインダーの燃え尽きの間揮発物の逃げを許容する強制された焼結方法を開示している。レリーズ層を未焼成セラミック体表面に適用する。その後重しをレリーズ層の上に置いてX-Y方向の収縮を減少させる。重しとセラミック体の間のレリーズ層は揮発物が逃げる

通路を提供する。セラミック回路を強制焼成する方法が確立され、型の必要性、外部荷重の適用、及び燃え尽きの間の揮発物の逃げの制限がなくなり、なお且つ最終回路の寸法不確実性が大きく除かれれば、収縮の減少した回路焼成に伴う処理工程の単純化又は消去が可能となるであろう。セラミック回路の外表面上の導電性金属通路の同時焼成が許容されれば利益はなお一層大きいであろう。

【0007】Flaitz等（欧州特許願第0 243 858号）は上述の困難を回避する3つの方法を記述している。第一の方法は部品の外縁（周辺）のみに強制を適用し、揮発物の開かれた逃げる通路と酸素の流入経路を作る。第二の方法は同時伸長力を焼成する部品の全表面に適用することであり、同時伸長性多孔板を使用するか又は焼成する部品の1つ又は複数の表面にエアベアリングフォース（air bearing force）を適用するいずれかによる。第三の方法は多孔質組成物からなる接触板を使用して摩擦力を焼結する物体に適用することであり、この多孔質組成物は加熱周期の間焼結又は収縮せず、又基体のいかなる収縮も妨げる。接触板の組成は焼成の間に多孔性を残し、セラミックに融着せず、熱に安定で焼結周期の間収縮又は膨張せず、そして連続的機械的安全性／剛性を持つように選択される。接触板は焼結周期の間それらの寸法を維持し、それによりセラミック部品の収縮を制限する。焼結する物品に接触板を積層させた後、追加の重しを使用することなく焼結が起こる。

【0008】

【従来の技術】Flaitz等、EPO 87 105 868、1

本特許はセラミックMLC基体の焼成の間のX-Yゆがみ、反り及び収縮を妨げるためZ方向の抑制力を使用する強制された焼結方法に関する。焼成前、多孔質で硬質未焼成セラミックの熱に安定な接触板をセラミック物品に積層させて追加の圧力を適用することなくセラミックの収縮を物理的に制限する。接触板は焼結周期を通じてその機械的安全性と寸法安定性とを維持し、そして焼成済みシートを磨き又は掘取りにより基体表面から除く。

【0009】Arnold等、米国特許第4,521,449号
本特許はくぼみラインで接続され、導電性金属ペーストを充填した表面パイアとパッド領域を含む未焼結セラミック板の焼結を容易にするためセラミック材料誘電体層の使用を教示している。焼成後、部品を適当な金属で被覆してそれらを導線付着のためハンダ付け可能にする。本発明者は焼成済みセラミック材料に特有な著しい（17%）基体収縮とゆがみに適応させるため後金属化の必要性を認めている。

【0010】Debutsky等、米国特許第4,340,436号

本特許は不活性、同時伸長性非接着性、除去可能、軽量の平板を未焼結、ガラスセラミック積層体上に重ね合わ

せてガラスが焼結の間に癒着温度に達した時横方向のX-Y収縮とゆがみを制限する。発明者は約0.012〜約0.058 lbs/in²の圧縮圧を積層体にかけてると増強された平面性と横方向寸法安全性をもたらすと報告している。

【0011】

【発明の概要】その主要な態様において、本発明は

- a) 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉砕粒子の混合物からなる未焼成セラミック体を準備し、
 - b) 未焼成セラミック体の表面に可撓性強制層を、前記強制層を未焼成セラミック体に密接に一致させるように適用し、ここで前記強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であるものとし、
 - c) ポリマーバインダーをセラミック体と強制層の両方から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、及び無機バインダーをセラミック体中で焼結するに十分な温度と時間で集成体を焼成し、
 - d) 焼成済み集成体を冷却し、そして
 - e) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体から除く
- 逐次的工程からなるセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させる方法に関する。

【0012】第二の態様においては、本発明は揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉砕粒子の混合物からなる複合未焼成セラミック体に関し、前記複合未焼成セラミック体の表面には揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなる可撓性強制層を付着させ、そして密接に一致させてある。

【0013】更に別の態様においては、本発明は未焼成セラミック体の少なくとも1つの表面に強制層を適用し、有機溶剤を蒸発により除く連続工程からなる複合未焼成セラミックテープの製造方法に関し、ここで前記未焼成セラミック体は揮発性有機溶剤中に溶解させた固体ポリマーバインダーからなる揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなる。

【0014】（図面の説明）

図1は焼成前の本発明の種々な構成部品の配置を示す略図であり、ここでは強制層を基体の両側に付着させてある。図2は焼成前の本発明の種々な構成部品の配置を示す略図であり、ここでは強制層を基体の片側に付着させてあり、硬質の基体を基体の他の側に付着させてある。図3は焼成前の本発明の種々な構成部品の配置を示す略図であり、ここでは多数のセラミック部品がモノリスに集合させてあり、各部品は反対側に接着させた強制層を持つ。図4は強制層にしわができていないセラミック／強制層界面の離層の略図である。図5は強制層にしわができたセラミック／強制層界面の離層の略図である。図

7

6は無機バインダー浸透のバインダー粘度及び濡潤角(wetting angle)との相関のグラフ表示である。

【0015】〔発明の説明〕

一般事項

本発明の一般的目的はセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させるための新規で改良された方法を提供することである。本発明の好ましい適用は導体、抵抗器などを含む慣用的な導電性金属化を使用するセラミック多層回路及び誘電体テープの孔あけと印刷の間に確立された回路特徴の寸法が焼成の間実質的に維持されるように製造することである。従って、本発明の方法はセラミック部品の寸法不確実性の原因を回避すること及び寸法誤差と誤登録を避けるために必要な多くの回路の展開と製造工程をなくすことにより、より経済的である。

【0016】焼成周期の間、有機バインダーを揮発させた後、テープの無機構成部品は十分な温度に加熱されると焼結を受ける。焼結の間、粒状多孔質テープは多孔質微粒状結晶質及び非晶質材料に共通なその構造に変化を受ける。粒子サイズが増加し、孔の形が変化し、そして孔の大きさと数が変化する。焼結は通常気孔率の減少をもち、その結果粒子成形体の濃密化につながる。

【0017】本発明の中心はセラミック回路層の1つ又は複数の表面に適用される可撓性セラミック強制層の使用である。強制層はいくつかの機能を提供し、すなわち(1)それは焼結部品の平面における収縮を実質的に減少させる均一で高摩擦の接触層を提供し、そして(2)それは焼結前にセラミックテープの揮発性成分の逃げの通路を提供する。ある場合においては、それは自身損害をこうむることなく先端表面金属化の同時焼成を容易にする。

【0018】強制層で焼結部品の平面における収縮を有効に減少させるため、それを可撓性層として未焼成セラミック回路層(1つ又は複数)の表面(1つ又は複数)に適用する。強制層の可撓性は未焼成セラミック表面(1つ又は複数)の地形に密接に一致させることを可能にする。未焼成のセラミック表面(1つ又は複数)への可撓性強制層の積層は、強制層の適用の仕方により強制層をより密接に一致させる場合に使用することができる。例えば、強制層を噴霧被覆、浸漬被覆又は分散液の形で未焼成セラミックにロール塗布するか、又はそれを可撓性シートとして調合し、未焼成セラミックに積層させることができる。積層は強制層とセラミック体の表面(1つ又は複数)との間の割れ目(きず)を減少させるのに特に有効である。

【0019】強制層のセラミック部品への密接な一致は焼結の間強制層がセラミック体から離層するかしわができるのを防ぐために必要である。焼成の間誘電体基体が収縮し始めると強制層は誘電体部品の平面内焼結圧力により二軸圧縮を加えられる。強制層中の圧縮応力が臨界点に達すると強制層が焼結する誘電体層から離層し、し

8

わができる。本発明に関連するしわ形成の問題はラミネート層に平行な圧縮荷重を受けて部分的に剥離した後の弾性積層板と外殻を分析することにより試験することができる。しわ形成はS.P. Timoshenko及びG.M. Geere,

「弾性安定性の理論(Theory of Elastic Stability)」, 第2版(McGraw Hill, 1961年刊)で幅広く分析されている。圧縮膜におけるしわ形成の特別な問題はA.G. Evans及びJ.W. Hutchinson, 「圧縮膜における離層と破碎の機作について(On the Mechanics of Delamination and Spalling in Compressed Films)」, Int. J. Solids Structures (1984年), 20巻(5号), 455~466ページで分析されている。

【0020】しわ形成の問題は一次元(ビーム)、二次元(直角又は正方形幾何学)、及び円形幾何学の問題として解くことができる。円形幾何学が本形状に最も適しており、ここに提示する。この問題は図4に示すように自由表面に平行な単一の界面亀裂又はきずに関する。このきずは二軸圧縮 σ である半径 a の円形離層で表される。亀裂又はきずが十分に大きいサイズの場合亀裂の上の膜はしわができ易い。自由表面に平行な界面きず又は離層は応力範囲を乱すことはなく、なぜなら応力範囲は表面に平行に作用するからである。従って、きず又は亀裂の縁部における応力濃縮は誘発されない。図5に示すように膜が基体から離れてしわができる場合、分離により界面亀裂の外辺部において応力が再分布し(すなわち濃縮し)、これが亀裂拡大としわ形成による破損を誘発する。界面亀裂における状態は開口(様式I)と剪断(様式II)応力の組合わせを含む。この場合膜は圧縮された粉末であり、一旦しわができると粉末は剪断と張力に極めて弱いいため容易に亀裂先端の剪断力が粉末膜に生じて破損に至る。

【0021】膜(強制層)はそれに対する圧縮応力が臨界しわ形成応力を超える場合しわ形成をこうむる。今回のケースの適当な円形解(circular solution)は固定又はクランプ留めされた膜の縁部を仮定する。臨界しわ形成応力 σ_c は

【0022】

【数1】

$$\sigma_c = \left[\frac{kE}{12(1-\nu^2)} \right] \left(\frac{t}{a} \right)^2 \quad (1)$$

で表され、式中、 t は強制層の厚さ、 a は亀裂又はきずの半径、クランプ留めされた縁部の場合 $k=14.68$ (k は円形幾何学に適した始発微分方程式を解くために使用されるベッセル(Bessel)関数から求められる因子)、 E は強制層のヤング率、そして ν はポアソン比である。式(1)はしわ形成は臨界サイズの亀裂又はきずが強制層と焼結される部品との間の界面に存在する場合処理の間に起こることを示している。又式(1)は強制層の厚さ t とヤング率 E が臨界しわ形成応力の決定に重

要であることを示している。

【0023】実際には、きずは強制層をセラミック体基体に適用する間及び昇温の間に発生することがある。強制層がセラミック回路層（1つ又は複数）の地形と密接に一致させるために十分な可撓性を具えていない場合、又は適用方法が適正化されないためセラミック回路層（1つ又は複数）の地形に強制層を密接に一致させることが確実でない場合、きず又は亀裂が強制層／セラミック回路の界面に生ずることがある。昇温の間、強制層とセラミック回路基体との間で熱膨張が整合しない場合きずが発生することがあり得る。強制層／基体界面に平行でない熱膨張のきずは別の応力集中体として働く。熱膨張の効果（亀裂など）は基体より高い熱膨張係数を持ち、従って昇温の間強制層に平面収縮を与える強制層を使用することによりなくすか又は減少させることができる。

【0024】焼成後強制層の除去を容易にするため、焼成されるセラミック部品のガラスが処理の間実質的に強制層に浸透又は相互作用してはならない。ガラスが強制層に過剰に浸透することは焼成される部品からの強制層除去を妨げるようであり、又大量の強制層材料が最終の焼成済み部品に接着する場合恐らくセラミック基体の性質に悪影響を与えるであろう。誘電体用のガラス組成を選択する場合2つの一般的な要件を考慮しなければならない。第一に誘電体基体中のガラスは誘電体の要件（すなわち誘電率、気密度、焼結性など）に適合するべきであり、第二にガラスの組成は強制層へのガラス浸透を妨げるようなそれであるべきである。浸透妨害は後に議論するようにガラス粘度、濡潤角のような変数を調節することにより部分的に制御される。

【0025】多孔質媒質への液体の流れの分析はガラス浸透現象を試験し、過程に対する洞察を与えることに使用することができる。この分析は上で議論した誘電体について明示されたガラス要件に関連するガラス組成と強制層組成の両方を選択する場合の指針として使用することができる。次の分析において、多孔質媒質は強制層で*

$$l^2 = \frac{t r (1 - \rho) (2 \gamma_{LV} \cos \theta + P_a r)}{10 \eta_L} \quad (5)$$

が得られる。外部から適用される荷重 P は本発明で使用されないから、式(5)は

【0032】

【数5】

$$l^2 = \frac{t r (1 - \rho) 2 \gamma_{LV} \cos \theta}{10 \eta_L} \quad (6)$$

として表すことができる。

【0033】一定の駆動力下にある所与の物体において、浸透の深さは時間の平方根に比例する。式(6)を導くいくつかの方法が文献に示されている。本発明にお

*あり、液体は焼成されるセラミック中のガラスである。

【0026】この分析は多孔質媒質への粘稠液体の浸透及び特に本発明の状況の中でそれを予言するためダーシーの法則 (Darcy's Law) に基づいて展開させた。無機バインダーの強制層への浸透速度 dl/dt は

【0027】

【数2】

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D \Delta P}{\eta_L l} \quad (2)$$

10 で定義され、式中、 D は多孔質媒質の浸透度、 ΔP は浸透の駆動圧力、 l は時間 t に液体が媒質中に浸透する長さ、及び η_L は液体の粘度である。

【0028】式(2)は浸透方向に関する圧力勾配 P が浸透距離の間の圧力変化又は $\Delta P/l$ に密に近似すると仮定する場合有効である。

【0029】多孔質媒質中のポアチャンネル (pore channel) の半径 r を考慮した場合 (A.E. Scheidegger, 「多孔質媒質を通過する流れの物理学 (The Physics of Flow Through Porous Media)」 (The MacMillan Co., 1960年刊)、68~90ページ)、上記浸透度 D は $D = r^2(1 - \rho)/20$ (3) で表され、式中、 $\rho = \rho_s / \rho_r$ は多孔質媒質の相対密度、 ρ_s はバルク密度及び ρ_r は理論密度である。

【0030】 ΔP は液体を多孔質媒質中に浸透を強いるように働く駆動圧力であり、

【数3】

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} + P_a \quad (4)$$

30 で定義され、式中、 $2 \gamma_{LV} \cos \theta / r$ は毛細管圧力、 P は任意の外部圧力差（即ち、外部から適用される荷重）、 γ_{LV} は液体蒸気表面エネルギー、及び $\cos \theta$ は固体液体接触角である。

【0031】式(3)と(4)を式(2)に代入し、代入された式を積分すると

【数4】

40 いて、多孔質媒質は強制層であり、粘稠液体は焼成される基体中のガラスである。実際にはガラス粘度、強制層材料上のガラス接触角、強制層の気孔率と孔径を時間と共に調節し、所望の浸透度を得ることができる。液体／蒸気表面エネルギーは多少反応性の雰囲気中で焼結することにより変更し得ることも高く評価し得ることである。図6は種々な接触角における $t = 30$ 分の場合のガラス液体粘度 (η_L) の関数としての浸透のプロットである。半径 (r)、多孔質層密度 ($1 - \rho$) 及び液体／蒸気表面エネルギー (γ_{LV}) も上述のように浸透に影響を与えるために使用することができる。

【0034】式(6)と図6に示す相関に示されるように、浸透は無機バインダーの粘度と接触角から予言することができ、従ってこれら2つの変数を調節することにより制御することができる。ここで使用する用語「浸透」は上述の相関法から求められる未焼成セラミック体の焼結性無機バインダー成分の浸透値である。

【0035】強制層は揮発性有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、標準のセラミックテープ流延法により作ることができる。強制層中の無機固体の低い焼結速度及び／又は高い焼結温度は焼成されるセラミック部品と強制層の両方から逃げる揮発物及び他のガスが通る通路である層中の相互連結された多孔性を保持する。少なくとも50℃の焼結温度差異が適当である。集成体を、強制層と焼結テープの両方から有機バインダーを揮発させ、テープ中の無機バインダーを焼結するに十分な温度と時間で焼成する。耐力ラム(load bearing rum)により焼成の間セラミック体に外部圧力を加える強制焼結は慣用的なベルト炉では実行できない。対照的に本方法では外部圧力が除かれるからベルト炉のような慣用的焼成設備を使用することができる。セラミ

ックテープ層の焼結が完了した後集成体を冷却する。その後強制層はダスティング又は超音波処理により部品のセラミック表面又は導電性通路に影響を与えたり損傷することなく完了した部品の表面から除くことができる。

【0036】焼結工程の間、強制層と焼結するセラミック体から有機バインダーを揮発させた後、強制層は無機粉末の層として存在する。焼成前可撓性テープの形での強制層の適用は粉末のゆるい層がセラミック部品の表面に均一に分布し、強制層を焼成する物体の表面に密接に一致させることができる。

【0037】セラミック固体誘電体基体は一般には焼結(バインダー)相と非焼結(セラミック固体)相からなる。本発明に使用することができる誘電体中のセラミック固体の組成は固体がシステム中で他の材料に関して化学的に不活性であり、誘電体の無機バインダー成分に関連する適当な物理的特性を持つ限りそれ自身が直接臨界的であることはない。非焼結固体を本質的に充填剤として添加し、熱膨張と誘電率のような特性を調節する。

【0038】誘電体中のセラミック固体に必要な不可欠な基礎的物理的特性は(1)それらが無機バインダーの焼結温度より上の焼結温度を持つこと、及び(2)本発明の焼成工程の間に焼結を受けないことである。従って本発明の状況において、用語「セラミック固体」は本発明の実施中受ける焼成条件下で本質的に焼結を受けない通常は酸化物の無機材料を表す。

【0039】従って上述の基準を条件として、実質的に高融点の無機固体はいずれも誘電体テープのセラミック固体成分として使用することができる。例えば、BaTiO₃、CaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、CaZrO₃、BaZrO₃、CaSnO₃、BaSnO₃、A

1₂O₃、金属カーバイド例えばシリコンカーバイド、窒化金属例えば窒化アルミニウム、鉱物質例えばムライト、カイアナイト、ジルコニア及び種々な形のシリカのような材料である。高軟化点のガラスでさえ十分に高い軟化点を持つ場合セラミック成分として使用することができる。更にそのような材料の混合物をそれらが適用されるいずれかの基体の熱膨張特性に適合させるために使用することができる。

【0040】無機バインダー

10 本発明で使用するセラミック体に使用することができる無機バインダーの組成も、それがシステム中の他の材料に関して化学的に不活性であり、そしてそれが強制層中のセラミック体中のセラミック固体と非金属固体に関連する適当な物理的特性を持つ限りそれ自身が直接臨界的であることはない。

【0041】特に、焼成の間セラミック体の無機バインダー成分の強制層への浸透は50μmを越えず、好ましくは25μmを越えないことが必要不可欠である。浸透が約50μmを越える場合、強制層の除去が困難になるように見える。本発明はこれらの温度に限定されるものではないが、焼成は通常800~950℃のピーク温度で行い、そしてピーク温度に少なくとも10分間保持する。本発明の方法に使用するセラミック体中の無機バインダーとして好ましい基礎的物理的特性は(1)それらがセラミック体中のセラミック固体の焼結温度より低いそれを持つこと、及び(2)使用する焼成温度で粘着相焼結を受けること、及び(3)無機バインダーの潤滑角と粘度は焼成の間強制層中にかなりの程度には浸透しないことである。

30 【0042】通常はガラスである無機バインダーのぬれ特性は強制層に含まれる無機固体の平滑表面上の焼結済み無機バインダーの接触角を測定することにより求められる。この方法は後に説明する。

【0043】無機バインダーが少なくとも60℃の接触角を持つ場合本発明に使用する非ぬれ特性(non-wetting)として十分である。それにもかかわらずガラスの接触角は少なくとも70°であるのが好ましい。本発明の方法の状況においては、接触角が高いほど強制層の離型特性が良い。

40 【0044】通常そうであるようにセラミック未焼成テープの無機バインダー成分がガラスの場合、それは前記焼成条件で結晶するか又は結晶しないガラスのいずれであっていても良い。

【0045】無機バインダーの粒子サイズと粒子サイズ分布は同様に狭く臨界的なものではなく、この粒子サイズは通常0.5~20ミクロンである。しかしながら、無機バインダーの大きい粒子と小さい粒子の両方が等重量部と定義される50%の点は、セラミック体のそれと等しいか又は少ないのが望ましい。焼結速度は無機バインダーのセラミック固体に対する比率に直接関係する

13

が、無機バインダーのガラス転移温度 (T_g) 及び粒子とは逆の関係である。

【0046】ポリマーバインダー

ガラスと耐火性無機固体がその中に分散されている有機媒質はポリマーバインダーからなるが、場合により他の材料例えば可塑剤、離型剤、分散剤、剥離剤、防汚剤及び湿潤剤をその中に溶解させる。

【0047】より良い結合効率を得るためには95重量%のセラミック固体に対して少なくとも5重量%のポリマーバインダーを使用するのが好ましい。しかしながら、80重量%のセラミック固体中に20重量%以下のポリマーバインダーを使用するのが更に好ましい。この限界内で熱分解で除かなければならない有機物の量を減少させ、そして焼成時収縮の減少をもたらすよりよい粒子充填を実現するため固体に対して可及的少量のバインダーを使用するのが望ましい。

【0048】過去において種々なポリマー材料がセラミックテープ用バインダーと使用されており、例えばポリ(ビニルブチラル)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルアルコール)、セルロース系ポリマー例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、アタックポリプロピレン、ポリエチレン、シリコンポリマー例えばポリ(メチルシロキサン)、ポリ(メチルフェニルシロキサン)、ポリスチレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、ポリスチレン、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリアミド、高分子ポリエーテル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、ポリアクリルアミド、及び種々なアクリルポリマー例えばナトリウム・ポリアクリレート、ポリ(低級アルキルアクリレート)、ポリ(低級アルキルメタクリレート)及び低級アルキルアクリレートとメタクリレートとの種々なコポリマー及びマルチポリマーである。エチルメタクリレートとメチルメタクリレートとのコポリマー及びエチルアクリレート、メチルメタクリレート及びメタクリル酸のターポリマーはスリップ流し込み (slip casting) 材料用バインダーとして以前使用された。

【0049】より最近になり、Usalaは米国特許第4,536,535号において0~100重量%のC₁~C₈アルキルメタクリレート、100~0重量%のC₁~C₈アルキルアクリレート及び0~5重量%のアミンのエチレン性不飽和カルボン酸の相溶性マルチポリマーの混合物である有機バインダーを開示した。このポリマーは最小量のバインダーと最大量の誘電体固体の使用を許容するので、それらを本発明の誘電体組成物と共に使用することが好ましい。この理由から上述のUsalaの特許の開示を参考例としてここに組み入れる。

【0050】しばしば、ポリマーバインダーはバインダーポリマーに関して少量の可塑剤を含むこともでき、このものはバインダーポリマーのガラス転移温度 (T_g)

14

を下げる働きをする。可塑剤の選択は、もちろん主として改質されるべきポリマーによって決まる。種々なバインダー系に使用された可塑剤にはジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、アルキルホスフェート、ポリアルキレングリコール、グリセリン、ポリ(エチレンオキシド)、ヒドロキシエチル化アルキルフェノール、ジアルキルジチオホスホネート及びポリ(イソブチレン)がある。これらの内、ブチルベンジルフタレートが最もしばしばアクリルポリマー系に使用され、これはそれが比較的小さい濃度で有効に使用されるからである。

【0051】テープ製造

未焼成テープはバインダーポリマー、可塑剤及び溶剤の溶液に分散させた誘電体粒子及び無機バインダーのスラリーを支持体例えばポリプロピレン、Mylar[®] ポリエステルフィルム又はステンレス鋼の上に流延させ、次いで流延スラリーをドクターブレードを通過させて流延フィルムの厚さを調節することにより製造する。かくして本発明に使用するテープはそのような慣用的な方法で作ることができ、これはUsalaに対する米国特許第4,536,535号に極めて詳細に記述されている。

【0052】本発明の方法に使用する未焼成テープはしばしば層の電気的相互接続のためのパイア、登録孔及び装置とチップ付属品を受け入れるためのその他の穿孔を含むことがあるのは言うまでもない。それにもかかわらず、この方法はテープがそのような穿孔を含む場合においてもX-Y収縮を減少させる有効性を残していることを見出した。

【0053】ある場合においては、テープは焼成済みテープに特別な性質例えば熱伝導性又は引っ張り強さを付与するため充填剤例えばセラミックフェイバーを含むことができる。本発明は主としてセラミックテープの層で作ったセラミック体の焼成の条件において開発され上で説明したが、本発明は異形の非平面的物品例えば流延又は成形したセラミック部品の焼成の間のX-Y収縮を減少させるためにも使用できることを理解できるであろう。

【0054】強制層

本発明の方法に使用する強制層は固体有機ポリマーバインダーに分散させた非金属粒子からなる。上述のように、強制層中の非金属粒子は焼成条件下で焼成される基体の無機バインダーより低い焼結速度を持つこと、及び強制層上の無機バインダーの湿潤角と無機バインダーの粘度は強制層中へのバインダー浸透が前述の限界内にあるようなそれであることが好ましい。従って強制層の無機固体成分の組成は上述の基準に適合する限り同様に臨界的ではない。如何なる非金属無機材料もそれが焼成の間焼結を受けず、そして無機バインダーが焼成工程の間に焼結を受けるとき、強制テープ上の焼成されるセラミック体(部品)中の無機バインダーの湿潤角とセラミッ

ク体中の無機バインダーの粘度とが強制層中への無機バインダー浸透の好ましい限界内にある限り使用することができる。強制層に使用する無機非金属固体はセラミック体に使用するそれと同じであっても良いが、ムライト、石英、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、BN及びそれらの混合物が好ましい。しかしながら、ガラス状材料もそれらの軟化点が十分に高く、それらが本発明により焼成される場合焼結を受けなければ使用することができる。

【0055】強制層は可撓性テープ、厚膜ペースト、噴霧、浸漬、ロールなどの形で適用することができる。層を適用する形態の如何にかかわらず、層がセラミック体表面との密接な一致を実現するために可撓性であり、好ましくは強制層/セラミック体界面におけるいずれかのギャップ(きず)の大きさを最小にし、そして界面における臨界応力値を増加させることが必要不可欠である。一般に未焼成セラミックテープに適当な同じバインダーポリマーはそれをテープとして適用する場合強制層に対しても適当である。

【0056】ここで使用する用語「厚膜」と「厚膜ペースト」は有機媒質中の微粉碎固体の分散物を表し、この分散物は慣用的スクリーン印刷により適用することを可能とするペースト稠度とレオロジーを持っている。噴霧、浸漬又はロール塗布に適した稠度とレオロジーを持つ他の分散物も使用することができる。そのようなペースト用の有機媒質は通常溶剤に溶解させた液体バインダーポリマーと種々なレオロジー剤からなり、それらのすべてが焼成工程の間完全に熱処理可能である。そのようなペーストは性質が抵抗性又は導電性のいずれかであることができ、ある場合には誘電性でさえあり得る。そのような組成物は機能性固体が焼成の間焼結されるか又はされないかにより無機バインダーを含んでも含まなくても良い。厚膜ペーストに使用する種類の慣用的な有機媒質は強制層用としても適当である。適当な有機媒質材料に関するより詳細な議論はUsalaに付与された米国特許第4,536,535号に見出すことができる。

【0057】ポリマー分解生成物の逃げの通路を作る目的で強制層中に相互連結された多孔性の形成を確実にするため、強制層中の個々の粒子の間のポアエスケープチャンネル(pore escape channel)(空隙又は孔の構造)は昇温の間十分な大きさと残存開口部を持たなければならない。昇温の間ポアチャンネルに開口部を残すためには前に議論したように強制層材料の焼結速度が焼成されるセラミック部品の焼結速度より小さくなければならない。強制層の孔の構造は層中の特徴的な粒子の配列又は組立てにより決まる。層中の粒子の配列又は充填はいくつかの要因、例えば固体の容積画分、固体の粒子サイズ、サイズ分布及び形、最初の流延における粒子の分散の程度、流延の乾燥特性、層適用がスラリー浸漬又は噴霧のいずれによるか、及び層が如何に適用されるか

により影響される。更にポリマーマトリックスを含むテープ、噴霧又は浸漬層中の孔又は空隙の構造はポリマーを熱処理した後の層中で差異があることは極めてありそうなことである。前述の条件を考慮しながら、粒子を90容量%固体のバルク密度まで充填することが可能である。一方、10容量%固体のバルク密度を下限とすることが層のX-Y圧縮応力能力の重大な低落と層中へのガラスの著しい浸透を伴うことなく十分に大きなポアチャンネルを作るために実用的であろう。

【0058】工程の変数

本発明の方法の必要不可欠な特徴は強制層を基体表面に密接に一致させることである。強制層を可撓性シートとして適用する場合、密接な一致はシートを未焼成誘電体テープパッケージに積層させることにより達成することができる。

【0059】本発明の方法の焼成周期はセラミック体と強制層の両方に含まれる固体の物理的性質の影響を受け、更に材料が焼成される炉又は窯の加熱速度能力により制限される。多くの適用に使用することができる代表的パッチ式炉焼成周期は集成体を3℃/分の速度で600℃まで、次いで5℃/分で850℃のピーク温度に至らせ、集成体をピーク温度に30分間保ち、次いで炉を消して集成体を冷却することである。代表的な商業的設備においては、材料の焼成特性を利用する炉又は窯の動作特性に適するように選ばれる。焼成はもちろんパッチ式、断続式又は連続式のいずれによっても実行することができる。

【0060】焼成が完了すると、強制層はその粒子がファンデルワールス力のみにより弱く結合する乾燥した多孔質層の形体になり、なぜなら焼成の間に有機バインダーは揮発し、又層の粒子は焼結されないからである。この層は小さな一体化強さを持つので、ブラッシングにより容易に除くことができる。それでも焼成済み強制層の除去は極めて小さな機械的エネルギーのみを必要とすることにより特徴付けられ、そして熱間圧縮を使用する従来技術の方法にある研削(grinding)はもちろん必要としない。

【0061】本発明はその上に厚膜の電気的機能性パターン例えば抵抗器または導電性ラインまたはその両方が印刷されている1つまたは複数の誘電体層を含むより複雑な多層部分を作るためにしばしば使用される。この場合、誘電体及び電気的機能性層を順次または同時焼成することができる。その上、多重部品を垂直に積み重ねて単一のモノリスとし、同時焼成することができる。そのようなモノリスにおいては、図3に示すように強制層は各部品の間及びモノリスの上部と底部にあり、各部品は上部と底部のセラミック表面に密接に一致させた強制層を持つ。モノリスに集成された単一の多層部品又は多重の多層部品のいずれを焼成するか如何にかかわらず、焼成温度輪郭及び/又は誘電体層と電気的機能性層の成

分はすべての層の有機媒質を完全に揮発させ、そしてそれぞれの層の無機バインダーが十分に焼結されるように選ばなければならない。ある場合において、その上厚膜金属化の導電相を焼結することが必要になることがある。これらの相対的特性を持つ成分の選択は、もちろん厚膜に関する技術分野で公知である。

【0062】又本発明は硬質予備焼成済み基体上の多重誘電体テープ層と厚膜導電性ペーストからなる多層部品の焼成も可能にする。これらの部品の層は誘電体層におけるすぐれたX-Y寸法安定性が保ちながら、上で議論したように一工程で同時焼成するか又は逐次焼成することができる。

【0063】硬質基体上で誘電体テープの多重層を同時焼成する能力はいくつかの理由から魅力的である。硬質基体が高い強度の材料例えばアルミナで作られている場合、それは機械的支持を提供する。硬質基体が高い熱伝導度の材料例えばAlN又はベリリアで作られている場合、電子パッケージから熱を除く方法を提供する。他の材料例えばSi又は他の誘電体材料で作られた硬質基体も非常に魅力的である。多重層を同時焼成し得ることも焼成工程数を減らすことにより原価を低減させる。

【0064】硬質基体上へ誘電体テープを同時焼成する能力は他の基体上テープ(TOS)法を上回る利点を持ち、なぜならパッケージの多重層テープ誘電体部分は慣用的な方法で形成させることができるからである。誘電体層の切断、導電体又は他の誘電体材料を用いる印刷、パイアの充填、層の積み重ねと積層は慣用的な多重層法による。次いで強制層を未焼成の誘電体テープの表面に適用する。次いで強制層を未焼成誘電体テープの表面に適用する。強制層をテープの形で使用する場合、これが好ましい方法であるが、強制層テープを未焼成誘電体テープの露出した表面に積層させ、誘電体テープと強制層の間に緊密な接触と密接な一致が得られるようにする。誘電体テープ、硬質基体及び強制層テープは一度に同時積層させるか又は逐次積層させることができる。逐次積層の場合誘電体テープ層を最初に硬質基体に積層させ、次いで強制層テープをあらかじめ積層させた硬質基体/誘電体テープ積層体に積層させる。同時積層の場合、硬質基体、誘電体テープ及び強制層テープを一工程で積層させる。強制層をペースト又は噴霧形で適用する場合、誘電体テープと硬質基体を最初に積層させ、次いで強制層材料を適当な形で適用する。他の積み重ねと積層方法も可能であり、当該技術分野で明白なことである。

【0065】積層後、全硬質基体、誘電体テープパッケージ及び強制層をこの方法に合う一工程で焼成する。パイア充填はこの方法の結果ではない。

【0066】逐次焼成するパッケージの場合、硬質基体、誘電体テープ及び強制層複合体を組み立て、そして上述のように焼成するが、しかしながら追加の誘電体テ

ープの層を既に焼成済みのパッケージに付加し積層させることもできる。この場合あらかじめ焼成した硬質基体/誘電体テープパッケージが硬質基体として働き、その上に誘電体テープと強制層材料が適用され、追加の誘電体テープの層が作られる。

【0067】熱伝導性硬質基体と高力硬質基体はハイブリッド適用用として極めて魅力的である。高出力ICチップ適用のための魅力的な配置は誘電体テープのキャビティ(cavity)を置き、本発明に適合する硬質AlN基体上にキャビティ配置を同時焼成し、次いで一体化させた回路チップを直接AlN上でキャビティ中にはめ込むことである。次いで気密性を得るため蓋をキャビティに取り付ける。硬質AlN基体は機械的支持を与え、パッケージから熱を除く働きをする。誘電体材料のキャビティ又は壁を作ってその中にチップをはめ込む思想はそれがパッケージ集積化の水準を増すことから魅力的である。

【0068】硬質基体上で誘電体テープの層を同時焼成する能力は硬質基体、誘電体テープ、及び強制層材料の熱膨張不適合により制限される。積層された複合体の材料の間の熱膨張不適合が大きいと材料間の界面における欠陥が加熱の間に起こり、それがしわ形成につながることもある。又、ハイブリッド適用のためには本方法において硬質基体の少なくとも片側が平面であり、テープ層が平面に付着できることが必要である。

【0069】本発明の3つの態様を図1〜3に示す。これらの態様は本発明の集成体を例示するものであって限定するものではない。

【0070】図1は可撓性強制層をセラミックテープ部品の両側に付着させた本発明の方法の構成部品の配置の略図である。

【0071】未焼成セラミックテープ部品5の両側(金属化されているかされていない)を可撓性強制層3と3aで積層させて強制層を部品の表面に密接に一致させる。このように積層させたセラミック部品を炉ベルト1の上に集成体を置くことにより慣用的な炉で焼成することができる。

【0072】図2は可撓性強制層をセラミックテープ部分の片側にのみ付着させた本発明の方法の構成部品の配置の略図である。

【0073】予備焼成済みセラミック基体7(金属化してあるかしていないかの)と未焼成セラミックテープ部分(金属化してあるかしていない)5とが整列され同時積層されている。可撓性強制層3を別にセラミックテープ部分5の露出した表面に積層させるか、又はすべての3つの構成部品すなわち強制層3、テープ部分5及び予備焼成した基体7を同時積層させることができる。次いで集成体を炉ベルト1の上に置くことにより慣用的な炉で焼成する。

【0074】図3は多重(n個)セラミック部品(金属

19

化してあるかしていないかの)を $n+1$ 個の強制層と交互にしてモノリスを形成させた本発明の種々な構成部品の配置の略図である。この図で n は3である。しかし n は任意の正の整数であることができる。

【0075】未焼成セラミックテープ部品(金属化してあるかしていないかの)5a、5b及び5cは可換性強制層3a、3b、3c及び3dと交互に整列されている。全集成体は同時積層させるか、副集成部品(subassemblies)を積層させて全集成体を形成させることができる。例えばセラミックテープ部品5aと強制層3aを積層させることができる。次いで強制層3bと集成体の他の層を順々に副集成部品に積層させることができる。もしくは副集成部品例えばセラミックテープ部品5a及び強制層3aと3bを整列させ積層させることができる。第二の副集成部品例えばセラミックテープ部品5bと5c及び強制層3cと3dを整列させ積層させることができる。次に第一の副集成部品と第二の副集成部品を整列させ積層させることができる。積層後、モノリスを炉ベルト1の上に置くことにより集成体又はモノリスを慣用的炉の中で焼成する。

【0076】

【実施例】実施例1~9

次の一組の実験は本発明の方法が焼成の間半径方向収縮(すなわちX-Y収縮)をなくし、そしてきつい寸法許容度を持つ多層パッケージを作る手段を提供することを示すために行った。この実施例はこの方法により作られる正確な線寸法制御を示す。研究の中で測定した試料はDu Pont Green Tape™(誘電率~6)から調製した。焼成の間の線寸法変化の測定に使用した方法も概説する。

【0077】試料は標準的多層Du Pont Green Tape™処理法により調製したが、この方法はセラミックテープのブランク層の切断及び低い温度(例えば70℃)と圧力(例えば3000psi)で層を積層させてモノリス未焼成多層体の作成を含む。ある場合、下に示すように金属導体ペーストを積層前テープ層の上にスクリーン印刷した。ある場合には、強制テープの層を積層前多層堆積の上部と底部に付加した。他の場合、誘電体層を強制層なしに最初に積層させた。これらの場合、強制層を単純に積層済み誘電体層の上部と底部に付加し、そして全堆積を追加の時間積層させて強制層を接合させた。

【0078】表1の実施例1~5の2"×2"試料を8枚の3"×3"平面ブランクから調製した。金属化を示していない試料については、8層の内2層又は6層のいずれかにDu Pont 6142 Ag導体金属化を用いてクロスハッチ試験パターンをスクリーン印刷した。試験パターンは高密度導体パターンを複製してデザインした。実施

20

例5においては金属を各印刷済み層の表面の半分のみに適用した。厚さ3ミルの強制テープの4層を各堆積の上部と底部に、全部で合計16層のテープを付加した。全16層を一括に3000psiと70℃で10分間積層させた。次いで試料を2"×2"の大きさに切断した。未焼成の強制層テープ/回路部品を平滑、無気孔のアルミナセッター上に置き、275℃で1時間バーンアウト(burn out)させた。それらをセッターから除かないで部品をベルト炉を通過させ、850℃で焼結した。冷却後強制層をダスティングにより除いた。

【0079】図1の実施例6~9の5"×5"試料を8枚の5"×5"平面誘電体ブランクから作った。実施例6と7において、強制テープの3層を積層前堆積の上部と底部の両方に付加した。次いで14層のテープを表示の圧力で70℃で10分間積層させた。実施例8と9については、8層の誘電体層のみをそれぞれ3000psi及び1000psiで70℃で5分間積層させた。次いで3層の強制テープを各々の上部と底部の両方に付加し、そして二回目に14層のテープ部品を70℃、3000psiで更に積層させた。

【0080】多層パッケージに要求される許容度と調和する焼成の間の線寸法を正確に測定するため、写真平板法を使用してブランク誘電体テープ層の表面に1ミルの線と交わる25~28Auの比較的高分解のパターンを単純なマトリックス状に置いた。このように印を付けた誘電体層が各試験部品の上部誘電体層になった。交差のマトリックスを焼成の前後に自動移動顕微鏡で調査した。マトリックス内の個々の交差の位置をコンピューターメモリ中にデジタル化し記録した。コンピューターを使用して精密X-Y表を駆動させてマトリックスの像を作り、試料表面上のすべてにおける個々の交差の間の直線距離を+/-0.2ミルの精度で測定した。表1に示す9つの試料配置の各々につき、全部で300~378の直線距離変化を測定した。

【0081】表1は平均直線寸法変化 $\Delta l/l_0$ を示し、ここで Δl は焼成の結果としての2つの選択したクロスハッチの間の直線距離の変化であり、 l_0 はそれらの間の最初の直線距離である。「交替させた」は試料の中の個々のテープ層の方向付けを表す。ドクターブレード流延の間に粒子は機械的流延方向に自身整列する傾向があり、この整列は焼成の間に収縮に影響することが示されている。従って流延効果を最小にするため個々のテープ層の流延方向を交替させることがしばしば望ましい。

【0082】

【表1】

21 試験 番号	試料形状	22 収縮 ($\Delta l/l_0$)	標準偏差
1	2"×2", 8層、交替させた、金属なし	0.001304	0.000291
2	2"×2", 8層、交替させない、金属なし	0.001404	0.000245
3	2"×2", 8層、交替させた、2層の金属	0.000285	0.000401
4	2"×2", 8層、交替させた、6層の金属	-0.00017	0.000581
5	2"×2", 8層、交替させた、6層を半分 金属化した	-0.00015	0.000647
6	5"×5", 8層、交替させない、金属なし、 3000psiで積層	0.002000	0.000255
7	5"×5", 8層、交替させない、金属なし、 2000psiで積層	0.002546	0.000360
8	5"×5", 8層、交替させない、金属なし、 2段階積層、3000psiで強制層と共に3000psi で誘電体層	0.000865	0.000337
9	5"×5", 8層、交替させない、金属なし、 2段階積層、3000psiで強制層と共に1000psi で誘電体層	0.001067	0.000413

【0083】これらの部品で測定された僅かな寸法変化は大部分材料の熱膨張効果と強制層コンパクション効果によるものであり、焼成に帰せられるのではない。この結果はいくつかの試料形状につき焼成の間の収縮が事実上なくなり、線寸法を従来到達し得なかった正確さの程度まで制御できることを示している。この結果は試料幾何学と金属化密度が収縮の性質に影響しないことを示している。比較として通常の自由焼成（強制しない）した多層のDu Pont Green TapeTM部品は0.12の($\Delta l/l_0$)と+0.002の標準偏差を示し、ここでは収縮が部品幾何学と導電性金属密度により高度に影響される。この方法は処理の間上述のようなきつい寸法許容度を示すから、寸法制限はこの方法で多層部品を作る場合重要な問題ではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼成前の本発明の種々な構成部品の配置の略

図。

【図2】焼成前の本発明の種々な構成部品の配置を示す略図。

【図3】焼成前の本発明の種々な構成部品の配置を示す略図。

【図4】強制層にしわができていないセラミック/強制層界面の離層の略図。

【図5】強制層にしわができたセラミック/強制層界面の離層の略図。

【図6】無機バインダー浸透のバインダー粘度及び潤滑角との相関グラフ。

【符号の説明】

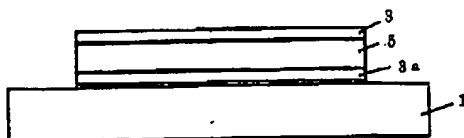
1 炉ベルト

3, 3a, 3b, 3c, 3d 可撓性強制層

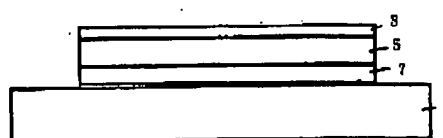
5, 5a, 5b, 5c 未焼成セラミックテープ部品

7 予備焼成済みセラミック基体

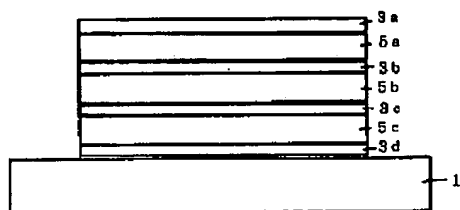
【図1】



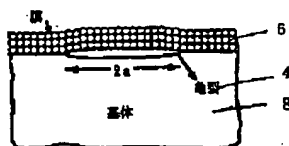
【図2】



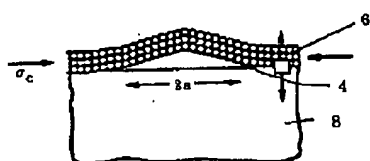
【図3】



【図4】

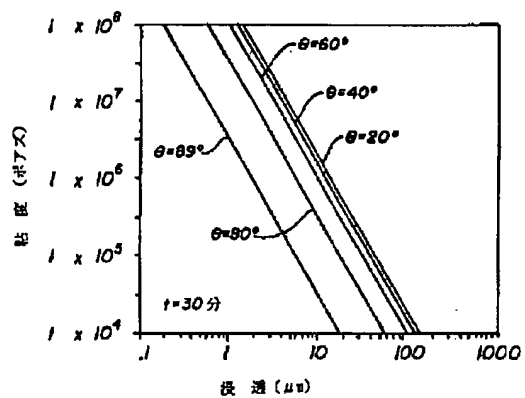


【図5】



【図6】

無機バインダー浸透の粘度及び浸透角(θ)との相関



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成6年(1994)7月5日

【公開番号】特開平4-243978
 【公開日】平成4年(1992)9月1日
 【年通号数】公開特許公報4-2440
 【出願番号】特願平3-256289
 【国際特許分類第5版】

C04B	35/64	L	7305-4G
	35/00	E	8924-4G
H05K	3/46	H	6921-4E

【手続補正書】

【提出日】平成5年7月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からなる未焼成セラミック体を準備し、
 b) 未焼成セラミック体の表面に可撓性強制層を、前記強制層を未焼成セラミック体に密接に一致させるように適用し、ここで前記強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であり、
 c) ポリマーバインダーをセラミック体と強制層の両方から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、そして無機バインダーをセラミック体中で焼結するに十分な温度と時間で集成体を焼成し、

d) 焼成済み集成体を冷却し、そして

e) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体の表面から除く逐次の工程からなるセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させる方法。

【請求項2】 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からなる複合未焼成セラミック体であって、前記複合未焼成セラミック体の表面には揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなる可撓性強制層を付着させ、そして密接に一致させてあり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下である複合未焼成セラミック体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】

【表1】

試験 番号	試 料 形 状	収縮 ($\Delta l/l_0$)	標準偏差
1	2"×2"、8層、交替させた、金属なし	0.001304	0.000291
2	2"×2"、8層、交替させない、金属なし	0.001404	0.000245
3	2"×2"、8層、交替させた、2層の金属	0.000285	0.000401
4	2"×2"、8層、交替させた、6層の金属	-0.00017	0.000581
5	2"×2"、8層、交替させた、6層を半分 金属化した	-0.00015	0.000647
6	5"×5"、8層、交替させない、金属なし、 3000psiで積層	0.002000	0.000265
7	5"×5"、8層、交替させない、金属なし、 2000psiで積層	0.002546	0.000360
8	5"×5"、8層、交替させない、金属なし、 2段階積層、3000psiで強制層と共に3000psi で誘電体層	0.000865	0.000337
9	5"×5"、8層、交替させない、金属なし、 2段階積層、3000psiで強制層と共に1000psi で誘電体層	0.001067	0.000413

これらの部品で測定された僅かな寸法変化は大部分材料の熱膨張効果と強制層コンパクション効果によるものであり、焼成に帰せられるのではない。この結果はいくつかの試料形状につき焼成の間の収縮が事実上なくなり、線寸法を従来到達し得なかった正確さの程度まで制御できることを示している。この結果は試料幾何学と金属化密度が収縮の性質に影響しないことを示している。比較として通常の自由焼成（強制しない）した多層のDu Pont Green Tape™ 部品は0.12の($\Delta l/l_0$)と+0.002の標準偏差を示し、ここでは収縮が部品幾何学と導電性金属密度により高度に影響される。この方法は処理の間上述のようなきつい寸法許容度を示すから、寸法制限はこの方法で多層部品を作る場合重要な問題ではない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】本発明の要旨およびその実施態様を以下に要約して示す。

1. a) 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉砕粒子の混合物からなる未焼成セラミック体を準備し、
b) 未焼成セラミック体の表面に可撓性強制層を、前記強制層を未焼成セラミック体に密接に一致させるように適用し、ここで前記強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉砕粒子からなり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は50μm以下であり、

c) ポリマーバインダーをセラミック体と強制層の両方から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、そして無機バインダーをセラミック体中で焼結するに十分な温度と時間で集成体を焼成し、

d) 焼成済み集成体を冷却し、そして

e) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体の表面から除く逐次的工程からなるセラミック体の焼成の間X-Y収縮を減少させる方法。

2. 無機バインダーが非晶質結晶性ガラスである前項1記載の方法。

3. 無機バインダーが非晶質ガラスである前項1記載の方法。

4. 強制層の非金属固体上の無機バインダーの接触角が60度以上である前項1記載の方法。

5. 焼結性無機バインダーの粘度が少なくとも1×10³ポアズである前項1記載の方法。

6. 焼成済み強制層の相互連結された孔の容積が焼成済み強制層の全容積の少なくとも10%である前項1記載の方法。

7. 強制層中の非金属無機固体の焼結温度がセラミック体中の無機バインダーの焼結温度より少なくとも50℃高い前項1記載の方法。

8. セラミック体中の無機バインダーの焼結温度が600～900℃である前項7記載の方法。

9. 強制層中の非金属無機固体がセラミック固体である前項1記載の方法。

10. 強制層中のセラミック固体がムライト、石英、Al₂O₃、CeO₂、SnO₂、MgO、ZrO₂、BN及びそれらの混合物から選ばれる前項9記載の方法。

11. セラミック体と強制層の両方の中のセラミック

固体が同じ材料である前項9記載の方法。

12. 強制層を未焼成セラミック体に積層させる前項1記載の方法。

13. セラミック体が未焼成セラミックテープの1つ又はそれより多い層からなる前項12記載の方法。

14. 未焼成セラミックテープ中のセラミック固体が Al_2O_3 、 SiO_2 並びにそれらの混合物及び前駆物質から選ばれる前項13記載の方法。

15. 未焼成セラミックテープのセラミック固体と無機バインダーの含有量が未焼成セラミックテープの30～70容量%を構成し、そして強制層の非金属無機固体含有量が焼成済み強制層の10～90容量%を構成する前項13記載の方法。

16. 未焼成セラミックテープと強制層の中の固体の平均粒子サイズが1～20ミクロンであり、そのような粒子の30容量%以下は1ミクロン以下の粒子サイズを持つ前項13記載の方法。

17. 未焼成セラミックテープを焼成前に予備焼成済み平面セラミック基体に積層させる前項13記載の方法。

18. 未焼成セラミックテープを平面セラミック基体の両側に積層させる前項17記載の方法。

19. 基体の少なくとも1つの表面が導電性パターンを含む前項17又は18のいずれか一項記載の方法。

20. 予備焼成済み平面セラミック基体が Al_2O_3 、 AlN 及び Si からなる群より選ばれる材料からなる前項19記載の方法。

21. 厚膜導電性パターンを焼成済みテープに強制層を除いた後適用し、そしてパターンを焼成してそこから有機媒質を揮発させ、その中の導電性固体を焼結する前項13記載の方法。

22. パターン中の導電性材料が貴金属又はその混合物又は合金である前項21記載の方法。

23. 貴金属が金、銀、パラジウム又はそれらの合金である前項22記載の方法。

24. パターン中の導電性材料が銅又はその前駆物質である前項21記載の方法。

25. 未焼成セラミックテープの少なくとも1つの層はその上に厚膜の電氣的機能性ペーストの未焼成パターンが印刷されており、そして集成体を同時焼成する前項13記載の方法。

26. 厚膜の電氣的機能性ペーストが導電体である前項25記載の方法。

27. 厚膜の電氣的機能性ペーストが抵抗器である前項25記載の方法。

28. a) $n+1$ 個の可撓性強制層を交互にする n 個の未焼成セラミック体からなるモノリスを準備し、ここで n は正の整数であり、各未焼成セラミック体は揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からな

る1つ又は複数のセラミックテープの層からなり、各強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、そして各強制層は各々の隣接するセラミック体の表面に密接に一致させてあり、しかしながらセラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は $50\mu m$ 以下であるものとし、

b) ポリマーバインダーをセラミック体(1つ又は複数)と強制層から揮発させ、強制層中で相互連結された多孔性を形成させ、そしてセラミック体(1つ又は複数)中で無機バインダーを焼結するに十分な温度と時間でモノリスを焼成し、

c) 焼成済みモノリスを冷却し、そして

d) 多孔質強制層を焼結済みセラミック体(1つ又は複数)の表面から除く逐次的工程からなるセラミック体の焼成の間 $X-Y$ 収縮を減少させる方法。

29. 揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させたセラミック固体と焼結性無機バインダーとの微粉碎粒子の混合物からなる複合未焼成セラミック体であって、前記複合未焼成セラミック体の表面には揮発性固体ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなる可撓性強制層を付着させ、そして密接に一致させてあり、セラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は $50\mu m$ 以下である複合未焼成セラミック体。

30. a) 未焼成セラミック体の少なくとも1つの表面に強制層を、前記強制層をセラミック体の表面(1つ又は複数)に密接に一致させるように適用し、ここで未焼成セラミック体は揮発性有機溶剤に溶解させた固体ポリマーバインダーからなる揮発性有機媒質中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、強制層は揮発性ポリマーバインダー中に分散させた非金属無機固体の微粉碎粒子からなり、そしてセラミック体の焼結性無機バインダーの強制層への浸透は $50\mu m$ 以下であるものとし、そして

b) 有機溶剤を蒸発により除く逐次工程からなる前項29記載の複合未焼成セラミック体の製造方法。

31. 強制層をセラミック体の表面(1つ又は複数)に積層させる前項30記載の方法。

32. その少なくとも1つの表面上に厚膜の電氣的機能性ペーストの未焼成パターンが印刷されている前項29記載の複合未焼成セラミック体。

33. 厚膜パターンがセラミック体の強制層の側(1つ又は複数)に印刷されている前項32記載の複合未焼成セラミック体。

34. 厚膜パターンが導電性である前項33記載の複合未焼成セラミック体。

35. 厚膜パターンが抵抗器である前項33記載の複合未焼成セラミック体。

36. その上に印刷された抵抗器と導電体パターンの両方を持つ前項32又は33のいずれか一項記載の複合

特開平4-243978

未焼成セラミック体。